

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008493901

WPI Acc No: 1990-380901/ 199051

Related WPI Acc No: 1990-380900; 1990-380903

XRAM Acc No: C90-166029

Recording liq. used in bubble jetting method - comprises carbon black,
water sol. resin, polyalcohol, aliphatic monovalent alcohol, water and
azo dye

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Inventor: SUGA Y

Number of Countries: 004 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2276873	A	19901113	JP 89308330	A	19891127	199051 B
EP 441987	B1	19940504	EP 89124087	A	19900101	199418
DE 69008705	E	19940609	EP 89124087	A	19900101	199424
			DE 608705	A	19900101	
ES 2063109	T3	19950101	EP 89124087	A	19900101	199508
JP 95068482	B2	19950726	JP 89308330	A	19891127	199534
US 5604276	A	19970218	US 89459267	A	19891229	199713
			US 91652216	A	19910205	
			US 9340584	A	19930331	
			US 94353992	A	19941206	

Priority Applications (No Type Date): JP 891533 A 19890107; JP 89308330 A
19891127; JP 891532 A 19890107; JP 891534 A 19890107; JP 89308329 A
19891127; JP 89308331 A 19891127

Cited Patents: EP 267677; FR 2100449; FR 2537150

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 441987	B1	E	35	C09D-011/00	
DE 69008705	E			C09D-011/00	Based on patent EP 441987
ES 2063109	T3			C09D-011/00	Based on patent EP 441987
JP 95068482	B2		9	C09D-011/00	Based on patent JP 2276873
US 5604276	A		20	C08K-005/3492	CIP of application US 89459267 Cont of application US 91652216 Cont of application US 9340584

Abstract (Basic): JP 2276873 A

Recording liq. comprises contg. carbon black (1), 2 wt.% or less of
water soluble resin (2), polyalcohol and/or its alkylether (3),
aliphatic monovalent alcohol (4), water (5), and dye (6) of formula
(I). In (I) R1 and R2 = -OCH3, -CH3, -NH2 or -NHCOCH3, n= 0 or 1, m =
Na, K, Li or NH4.

Pref. raw materials are (1) 3-12 wt.%, (2) polymeric dispersing
agent; shellac, polyacrylic acid, styrene-acrylic acid copolymer etc.,
(3) polyethylene glycol, C2-C6 alkylene glycols, glycerin,
(di)ethylene, glycol methyl(or ethyl)ether, 20-40 wt.%, (4) ethyl
alcohol, 3-10 wt.%, (5) 10-50 wt.%, (6) 0.2-1.0 wt.%.

USE/ADVANTAGE - Ink jet used in bubble jetting method, ink jet
method results in low noise, easy colouring, rapid gain of record image
having high resolution; stable jetting, light fastness, water
resistance, marking property, high concn. of recording image. (10pp
DWg.No.0/0)rb

Abstract (Equivalent): EP 441987 B

A recording liquid which comprises 3 - 20% by weight of carbon
black, a water-soluble resin, a water-soluble organic solvent including
10 - 50% by weight of a polyhydric alcohol and/or its alkyl ether and 3
- 15% by weight of an aliphatic monohydric alcohol, and 10 - 60% by

weight of water, wherein the amount of the dissolved water-soluble resin is not more than 2% by weight, with the pigment/resin ratio being 3:2 to 10:1, and the recording liquid further contains at least one of dyes represented by the following formula (A) to C, with the content of the dye being in the range of 0.5 to 2.0% by weight on the basis of the total weight of the recording liquid.

where R is - H, - COCH₃,

and M is Na, Li K or ammonium;

wherein R1 and R2 are independently selected from -OCH₃, -CH₃, -NH₂ and -NHCOCH₃, n is 0 or 1 and M is Na, Li K, or ammonium; and wherein M is Na, K, Li or ammonium.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5604276 A

A recording liq. which comprises carbon black, a water-soluble resin, a water-soluble organic solvent including polyhydric alcohol and/or its alkyl ether and an aliphatic monohydric alcohol, and water, where the amt. of the dissolved water-soluble resin which is in a liq. medium without being adsorbed on a pigment in the recording liq. is not more than 2 wt.% and the recording liq. further contains at least one of the dyes represented by the following general formulae (A) to (C): R = -H, -COCH₃; M = Na, Li, K or ammonium; R1 and R2 = independently selected from -OCH₃, -CH₃, -NH₂ and -NHCOCH₃; and n = 0 or 1.

Dwg.0/5

Title Terms: RECORD; LIQUID; BUBBLE; JET; METHOD; COMPRISE; CARBON; BLACK; WATER; SOL; RESIN; POLY; ALCOHOL; ALIPHATIC; MONOVALENT; ALCOHOL; WATER; AZO; DYE

Derwent Class: A97; E21; G02; P75

International Patent Class (Main): C08K-005/3492; C09D-011/00

International Patent Class (Additional): B41J-002/01; B41M-005/00

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-W07D; A12-W07E; E21-B06; G02-A04A; G02-A04B

Plasdoc Codes (KS): 0013 0231 1279 1588 1985 2002 2014 2318 2509 2575 2812

0409 0306 0411

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 028 04- 074 075 076 147 198 231 240 255 31- 316 336 398 532 537
57- 656 659 688 720

002 014 028 034 04- 055 056 074 075 076 147 198 231 240 255 27& 31- 316
336 398 532 537 57- 656 659 688 720

Chemical Fragment Codes (M4):

01 G013 G015 G017 G021 G023 G112 G221 H1 H101 H142 H143 H4 H401 H441
H541 H542 H8 J011 J012 J341 J342 K0 K4 K431 K5 K534 K599 M1 M121
M122 M145 M149 M210 M211 M240 M262 M272 M280 M281 M282 M320 M414
M510 M520 M533 M540 M630 M781 M903 M904 Q332 R023 W003 W031 W112
W113 W114 W115 W121 W122 W131 W321 W336 9051-C9301-U

Derwent Registry Numbers: 1740-U

Generic Compound Numbers: 9051-C9301-U

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-276873

⑬ Int.Cl.³

C 09 D 11/00
11/02

識別記号

PSZ 7038-4J
PTF A 7038-4J
PTG B 7038-4J

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)11月13日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全10頁)

⑮ 発明の名称 記録液及びこれを用いたインクジェット記録方法

⑯ 特 願 平1-308330

⑰ 出 願 平1(1989)11月27日

優先権主張 ⑱ 昭64(1989)1月7日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-1533

㉑ 発 明 者 菅 祐 子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

㉒ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 丸島 儀一 外1名

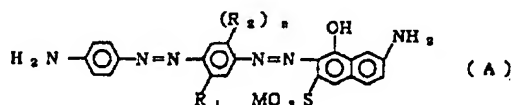
明 細 書

1. 発明の名称

記録液及びこれを用いたインクジェット記録方法

2. 特許請求の範囲

(1) カーボンブラック、水溶性樹脂、多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテル、脂肪酸一価アルコール及び水を含む、溶解している水溶性樹脂の量が2重量％以下である記録液であって、下記一般式(A)で表わされる染料を含むことを特徴とする記録液。



(但し、 R_1 、 R_2 は $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHCOCH}_3$ から選択される基、 n は0もしくは1、 M は Na 、 Li 、 K 、アンモニウムを表わす。)

(2) 前記染料の含有量が0.2～1.0重量％の範囲

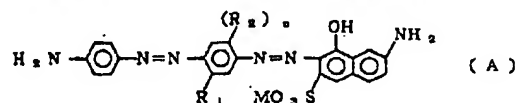
にある請求項(1)の記録液。

(3) 前記脂肪酸一価アルコールがエチルアルコールである請求項(1)の記録液。

(4) 前記脂肪酸一価アルコールの含有量が3～15重量％の範囲にある請求項(1)の記録液。

(5) 前記多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテルの含有量が10～50重量％の範囲にある請求項(1)の記録液。

(6) 記録液に熱エネルギーを付与して微細孔から液滴として記録液を吐出させて記録を行うインクジェット記録方法に於いて、前記記録液が、カーボンブラック、水溶性樹脂、多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテル、脂肪酸一価アルコール及び水を含む、溶解している水溶性樹脂の量が2重量％以下であるものであって、下記一般式(A)で表わされる染料を含むことを特徴とするインクジェット記録方法。



(但し、 R_1 、 R_2 は $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHCOCH_3$ から選択される基、 n は0もしくは1、 M は Na 、 K 、 Li 、アンモニウムを表わす。)

(7) 前記染料の含有量が0.2~1.0重量%の範囲にある請求項(8)のインクジェット記録方法。

(8) 前記脂肪族一価アルコールがエチルアルコールである請求項(8)のインクジェット記録方法。

(9) 前記脂肪族一価アルコールの含有量が3~15重量%の範囲にある請求項(8)のインクジェット記録方法。

(10) 前記多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテルの含有量が10~50重量%の範囲にある請求項(8)のインクジェット記録方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はとりわけインクジェットプリンターに適した記録液に関し、さらに記録ヘッドのオリフィスから熱エネルギーの作用によって記録液を飛翔させて記録を行うインクジェット記録方法に

性的問題を解決するために種々の文房具用水性顔料インクの調査がなされている。水性顔料インク実用化のため、分散安定性、ペン先でのインクの固着防止、ボールペンのボールの摩耗防止が検討されている。

例えば特開昭61-246271号公報には、水溶性樹脂として親水性付加重合性単量体とステレン及び/又はステレン誘導体の単量体からなる共重合体の水溶性アミン塩、アンモニウム塩もしくは金属塩を使用することにより、分散安定性及び耐乾燥性を改良した筆記具用インク組成物が開示され、特開昭62-72774号公報には、ポリシロキサンを使用することにより、吐出ダウン現象が起らず、インク切れ現象が起らないボールペン用水性顔料インキが開示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、従来のカーボンブラックを使用した顔料インクをインクジェット記録に使用した場合、印字物の堅牢性は染料インキを用いたものに比べ格段に改良されることは前述した通りだが、

関する。

(従来の技術)

インクジェット記録方式は、記録時の騒音の発生が少なく、また、カラー化対応が容易でさらに、高集積のヘッドを使用することにより、高解像度の記録画像が高速で得られるという利点を有している。

インクジェット記録方式では、インクとして各種の水溶性染料を水または、水と有機溶剤との混合液に溶解させたものが使用されている。しかしながら、水溶性染料を用いた場合には、これらの水溶性染料は本来耐光性が劣るため、記録画像の耐光性が問題になる場合が多い。

また、染料が水溶性であるために、記録画像の耐水性が問題となる場合が多い。すなわち、記録画像に雨、汗、あるいは飲食用の水がかかったりした場合、記録画像が渗んだり、消失したりすることがある。

一方、ボールペンなどの染料を用いた文房具においても同様の問題があり、かかる耐光性、耐水

その後の研究によりインクジェット記録の特徴の一つである印字物の濃度が染料インキを用いて印字したものより劣るという不都合が生じた。また、印字濃度をあげるためには顔料濃度を高くすることが考えられるが、高濃度の顔料インクをインクジェットプリンターに使用した場合、吐出安定性に著しい障害を起すという欠点があった。また、顔料インクという分散系をインクジェット記録に使用する場合、長時間の放置によるヘッド先端での固着防止は重要な技術課題であり、インクの組成は、信頼性ある顔料インクを設計する上で重要なポイントである。

さらに、従来の顔料インクの中には、比較的短時間での吐出性に優れるものの、記録ヘッドの駆動条件を変えたり、長時間にわたって連続吐出を行った場合に吐出が不安定になり、ついには吐出しなくなるという問題を生じている。

そこで本発明の目的は、前述した従来技術の問題点を解消し、駆動条件の変動や長時間の使用でも常に安定した吐出を行うことができる記録液及

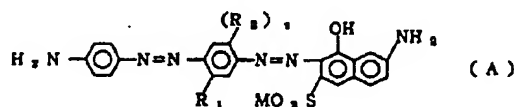
びこれを用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

更に本発明の目的は、記録画像の堅牢性、とりわけ耐水性、耐光性、耐マーカ性に優れ、しかも記録画像の濃度が高い記録液を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

上記の目的は以下の本発明によって達成される。

即ち本発明は、カーボンブラック、水溶性樹脂、多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテル、脂肪族一価アルコール及び水を含有し、溶解している水溶性樹脂の量が2重量%以下である記録液であって、下記一般式(A)で表わされる染料を含有することを特徴とする記録液である。



(但し、 R_1 、 R_2 は $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHCOCH}_3$ から選択される基、 n は0もしくは

ジェット記録に文房具用に提案されているような顔料インクをそのまま使用すると吐出に著しい障害を起こす原因を調査した結果、いくつかの要因を見いだした。一つはこうした文具用インクにパルスを加加するとその熱的作用により薄膜の発熱抵抗体上に堆積物ができ、インクの発泡が不完全になるために吐出の乱れや不吐出が発生することである。さらには、薄膜抵抗体上に堆積物が発生していなくても発泡が不完全で液滴の吐出が印加パルスに反応できないで不吐出が発生する場合である。つまり、インクをノズル先端から安定に吐出させるためには、インクが薄膜の発熱抵抗体上で所望の状態で発泡し、さらに、所望の時間で発泡と消泡を繰り返すことができる性能を有していなければならない。

しかしながら、従来の文房具用インクではそれらの性能を満足していないため、インクジェット記録装置に充填し記録を行わせると上記のような種々の不都合なことが起こる。

そこで本発明者らは水性顔料インクで熱的に安

定で、しかも最適な発泡が可能なインクの性能を鋭意研究した結果、記録液に含有される顔料に未吸着の水溶性樹脂の量を2重量%以下、より好ましくは1重量%以下とし、水溶性有機溶剤として多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテルと脂肪族一価アルコールを併用することにより、薄膜の発熱抵抗体上においてインクがどの様な駆動条件でも正確に発泡し、更に長期に亘っても発熱抵抗体上に堆積物を発生しないことを見出した。

更に本発明は、前記記録液に熱エネルギーを付与して微細孔から液滴として記録液を吐出させて記録を行うインクジェット記録方法である。

本発明の記録液は、熱エネルギーを用いたインクジェットプリンターにとりわけ適した諸性質を有している。

熱エネルギーを用いたインクジェット記録方式は、薄膜の発熱抵抗体上での記録液の膜沸騰による発泡現象を吐出エネルギー発生源として利用しており、染料を用いたインクによって実用化されている。

この方式では、1信号当り3 μsec から12 μsec というきわめて短い時間ではあるが、薄膜の発熱抵抗体上のインク層は最高到達温度で200℃から300℃あるいはそれ以上の温度になると推定されている。そのため、インクの熱的安定性は吐出安定性を付与するために極めて重要な要件である。

本発明者らは熱エネルギーを利用したインク

定で、しかも最適な発泡が可能なインクの性能を鋭意研究した結果、記録液に含有される顔料に未吸着の水溶性樹脂の量を2重量%以下、より好ましくは1重量%以下とし、水溶性有機溶剤として多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテルと脂肪族一価アルコールを併用することにより、薄膜の発熱抵抗体上においてインクがどの様な駆動条件でも正確に発泡し、更に長期に亘っても発熱抵抗体上に堆積物を発生しないことを見出した。

更に、安定吐出を維持しながら記録画像の濃度を高くするためには、前記した特定の染料を併用することを見出し、本発明を完成したのである。

本発明で言う溶解している水溶性樹脂とは、記録液中で顔料に吸着していないで液媒体中に溶解した状態の樹脂を指す。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明で使用するカーボンブラックは、市販品として入手できるものの他に、カーボンブラックを界面活性剤や高分子分散剤等で表面処理したもの、グラフトカーボン等も使用可能である。

カーボンブラックの含有量は、構造により異なるが、記録液全重量に対して3~20重量%、好ましくは3~12重量%の範囲で用いられる。

分散剤としては顔料分散に用いられる水溶性樹脂が使用でき、かかる水溶性樹脂として好ましくは、酸価が50~300、より好ましくは70~250の樹脂を使用する。

顔料と水溶性樹脂との結合は疎水結合であるため、樹脂の酸価が大きい(つまり親水性が強すぎる)と樹脂が顔料表面に期待どおりに吸着されえず、顔料溶液中の未吸着樹脂分が多くなってしまふ。一方、樹脂の酸価が小さい(つまり親水性が低い)と樹脂が水に溶解しなくなる。

本発明で言う樹脂の酸価とは、樹脂を中和するKOHの量(mg)で表わされる。

具体的に使用可能な樹脂は、アミンを溶解させた水溶液に可溶であるものならどんなものでも使用可能で、リグニンスルホン酸塩、セラック等の天然高分子、ポリアクリル酸、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル

酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、あるいは、これらの塩、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、リン酸塩等の陰イオン性高分子等が挙げられる。

これら水溶性樹脂の含有量は、用いる顔料と水溶性樹脂の種類によっても異なるが、記録液中で顔料に吸着していない水溶性樹脂の量を2重量%以下、好ましくは1重量%以下にする量であれば良く、顔料と水溶性樹脂の比率が重量比で3:2~10:1、好ましくは3:1~10:1、より好ましくは10:3~10:1になる量が好ましい。

本発明で用いる多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテルとしては、ポリエチレングリコー

ル、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル(またはエチル)エーテル、ジエチレングリコールメチル(またはエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチル(またはエチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類が挙げられる。

これら多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテルの含有量は10~50重量%、より好ましくは20~40重量%の範囲であり、含有量が10重量%未満ではノズル先端での目詰まりを防止するのに十分ではなく、50重量%を越えると、印字物の印字品位が低下する。

脂肪族一価アルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピル

アルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類が挙げられる。

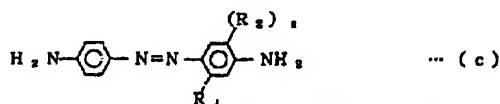
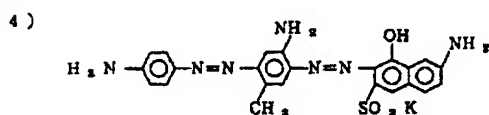
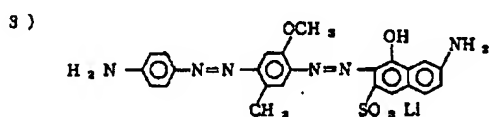
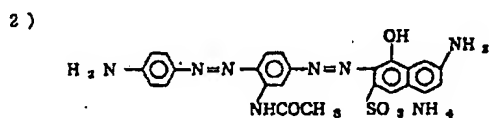
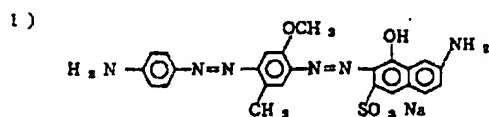
この中でもエチルアルコールは記録液の吐出安定性を大幅に向上させるので、とりわけ好ましいものである。

脂肪族一価アルコールの含有量は3~15重量%、より好ましくは3~10重量%の範囲であり、含有量が3重量%未満ではプリンタの駆動条件の変化に対して常に安定した吐出を得ることはできず、15重量%を越えると印字物の印字品位が損なわれる傾向にある。

水の含有量は10~60重量%、より好ましくは10~50重量%の範囲である。



本発明で用いる一般式(A)で表される染料は、発光性の良好な染料であり、好ましい具体例を以下に示す。



得られたモノアゾ化合物を希塩酸中で攪拌し、均一なスラリーとした後、水を加えて冷却した。このスラリー中に亜硝酸ソーダ水溶液を加え、3℃で3時間攪拌して、ジアゾ化した後、スルファミン酸を加えて残存する亜硝酸ソーダを消去し、ジアゾ液を得た。

次に(d)の化合物を水に溶解し、これに氷、前記ジアゾ液、カ性ソーダを加え、弱アルカリ性下、温度2~5℃でカップリングを行った。



同条件にて、充分攪拌した後食塩を加えて塩析を行った。析出物を濾取し乾燥を行い(A)で表されるジスアゾ化合物を得た。

一般式(A)で表される染料は、以下の操作で製造できる。

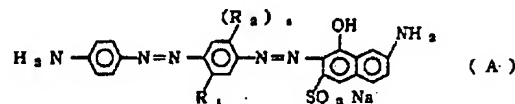
下式(a)の化合物を希塩酸中で攪拌し、均一なスラリーとする。その後水を加え冷却する。このスラリー中に、亜硝酸ソーダ水溶液を加え、次いで3℃で3時間攪拌して、ジアゾ化した。その後、これにスルファミン酸を加え残存する亜硝酸ソーダを消去しジアゾ液を得た。



次に(b)の化合物を水に溶解し、均一なスラリーとした。これにカ性ソーダ、氷及び前記ジアゾ液を加え3℃、pH2~3にてカップリングを行った後、



食塩を加えて、塩析を行った。析出物を濾取した後、乾燥して(c)で表わされるモノアゾ化合物を得た。



一般式(A)で表される染料の含有量は、記録液全重量の0.2~1.0重量%の範囲が好ましく、0.2重量%未満では発色剤としての効果はなく、1.0重量%を超えると印字物の堅牢性、とりわけ耐水性、耐光性が低下してしまう。

本発明の記録液を構成する主要成分は以上のとおりであるが、その他必要に応じて水溶性有機溶剤、界面活性剤、pH調整剤、防腐剤等を使用しても良い。

使用可能な水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等があげられる。

界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪酸塩ニステル塩類、アルキルアシルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類等の非イオン性界面活性剤があり、これらの1種または2種以上を適宜選択して使用できる。その使用量は分散剤により異なるがインク全量に対して0.01から5重量%が望ましい。この際、記録液の表面張力は35dyne/cm以上になるように活性剤の添加する量を決定する事が好ましい。なぜなら、記録液の表面張力がこれより小さい値を示す事は、本発明のような記録方式においてはノズル先端の濡れによる印字よれ(記録紙上での記録液滴の着弾点のずれ)等好ましくない事態を引き起こしてしまうからである。

また、pH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸

化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や鉱酸があげられる。

本発明の記録液の作成方法としては、はじめに、分散樹脂、アミン、水を少なくとも含有する水溶液に顔料を添加し、混拌した後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行い、所望の分散液を得る。次に、この分散液に上記で挙げたような成分を含み染料を完全に溶解した溶液を加え、混拌し記録液とする。

とりわけ未吸着樹脂量を2%以下にするためには、作成方法において、樹脂、アミン及び水を含む水溶液を60℃以上、30分間以上混拌して樹脂を予め完全に溶解させることが必要である。

又、樹脂を溶解させるアミンの量を、樹脂の酸価から計算によって求めたアミン量の $\frac{1}{2}$ 倍以上添加することが必要である。このアミンの量は以下の式によって求められる。

$$\text{アミンの量(g)} = \frac{\text{樹脂の酸価} \times \text{アミンの分子量} \times \text{樹脂量(g)}}{56000}$$

更に顔料を含む水溶液を分散処理する前にプレミキシングを30分間以上行なうことも又必要である。

このプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への樹脂の吸着を促進するものである。

分散液に添加されるアミン類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミンが好ましい。

一方、本発明に使用する分散機は、一般に使用される分散機なら、如何なるものでも良いが、たとえば、ボールミル、ロールミル、サンドミルなどが挙げられる。

その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、たとえば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル、コボルミル(いずれも商品名)等が挙げられる。

本発明において、所望の粒度分布を有する顔料

を得る方法としては、分散機の粉砕メディアのサイズを小さくする、粉砕メディアの充填率を大きくする、また処理時間を長くする、吐出速度を遅くする、粉砕後フィルターや遠心分離機等で分散するなどの手法が用いられる。またはそれらの手法の組合せが挙げられる。

尚、本発明に係る未吸着樹脂の量を測定する方法としては、超遠心機等を用いて原料分と顔料に吸着された樹脂分を沈殿させ、この上澄み液に含有される残存樹脂量をTOC(Total Organic Carbon、全有機炭素計)や、重量法(上澄みを蒸発乾燥させ、樹脂量を測定する方法)などが好適に用いられる。

本発明の記録液は、熱エネルギーの作用により液滴を吐出させて記録を行うインクジェット記録方式にとりわけ好適に用いられるが、一般の筆記具用としても使用できることは言うまでもない。
〔実施例〕

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例1

(顔料分散液の作成)

スチレン-マレイン酸-	
メタクリル酸メチル共重合体	4部
(酸価155, 平均分子量13000)	
モノエタノールアミン	2部
イオン交換水	64部
エチレングリコール	5部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないことがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を予め作成しておき、希釈して所望の樹脂溶液を調整してもよい。この溶液にカーボンブラック(MCF-88, 三菱化成製)20部、エタノール5部を加え、30分間ブレミキシングをおこなった後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機	パールミル
	(アシザワ(株)製)
粉碎メディア	ガラスビーズ

の染料とした。この染料を1.5部用いて実施例1の条件で分散、遠心分離を行い、黒色インクを得た。

実施例3

(顔料分散液の作成)

α -メチルスチレン-スチレン	
アクリル酸共重合体	4部
(酸価195, 平均分子量17000)	
アミノメチルプロパノール	2部
イオン交換水	65.5部
ジエチレングリコール	5部
ニツコールBL-9EX	0.5部
(日光ケミカルズ社製)	

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液にカーボンブラック(MA-100, 三菱化成製)16部、エタノール7部を加え、30分間ブレミキシングをおこなった後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機	サンドグラインダー
	(五十嵐機械製)
粉碎メディア	ジルコニウムビーズ

0.8~1.2mm径

粉碎メディアの充填率 50%(体積)

吐出速度 100ml/min.

さらに遠心分離処理(12000RPM, 15分間)をおこない、粗大粒子を除去して分散液とした。

(インクの作成)

上記分散液	50部
具体例(1)の染料	1.5部
グリセリン	5部
エチレングリコール	2.5部
エタノール	4.5部
ジエチレングリコール	10部
イオン交換水	28.5部

上記成分のうち、分散液を除く成分を混合し、攪拌する。染料が完全に溶解した後、分散液を所定の分量添加し、1時間攪拌しインクを得た。

実施例2

実施例1の組成で具体例(1)の染料1.5部の代わりにこの染料を塩酸溶液で酸析処理した後、水酸化リチウムで中和した溶液を乾燥固化し、目的

1mm径

粉碎メディアの充填率 50%(体積)

粉碎時間 5時間

さらに遠心分離処理(12000RPM, 20分間)をおこない、粗大粒子を除去して分散液とした。

(インクの作成)

上記分散液	50部
具体例(3)の染料	1.5部
グリセリン	5部
ジエチレングリコール	7.5部
エタノール	1.5部
ポリエチレングリコール	5部
(PEG300)	
イオン交換水	29.5部

上記成分のうち、分散液を除く成分を混合し、攪拌する。染料が完全に溶解した後、分散液を所定の分量添加し、1時間攪拌し、インクを得た。

実施例4

(顔料分散液の作成)

スチレン-マレイン酸-	
メタクリル酸メチル共重合体	6部
(酸価155, 平均分子量13000)	
モノエタノールアミン	3部
イオン交換水	61部
エチレングリコール	5部

上記成分を混合し、ウオーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないことがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を予め作成しておき、希釈して所望の樹脂溶液を調整してもよい。この溶液にカーボンブラック(MCF-88, 三菱化成製)20部、エタノール5部を加え、30分間ブレミキシングをおこなった後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機	サンドグラインダー
	(五十嵐機械製)
粉砕メディア	ジルコニウムビーズ

2mm径

粉砕メディアの充填率 40%(体積)

粉砕時間 5時間

さらに遠心分離処理(12000RPM, 20分間)をおこない、粗大粒子を除去して分散液とした。

(インクの作成)

上記分散液	40部
具体例(1)の染料	1.5部
グリセリン	5部
ジエチレングリコール	7.5部
エタノール	1.5部
ポリエチレングリコール	5部
(PEG300)	

イオン交換水 39.5部

上記成分のうち、分散液を除く成分を混合し、攪拌する。染料が完全に溶解した後、分散液を所定の分量添加し、1時間攪拌しインクを得た。

実施例5

(顔料分散液の作成)

α-メチル-スチレン-スチレン-アクリル酸	
-アクリル酸ブチル共重合体	6部
(酸価155, 平均分子量14500)	
モノエタノールアミン	2部
イオン交換水	57部
エチレングリコール	5部

上記成分を混合し、ウオーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないことがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を予め作成しておき、希釈して所望の樹脂溶液を調整してもよい。この溶液にカーボンブラック(MCF-88, 三菱化成製)20部、エタノール5部を加え、30分間ブレミキシングをおこなった後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機	サンドグラインダー
	(五十嵐機械製)
粉砕メディア	ガラスビーズ1mm径

粉砕メディアの充填率 50%(体積)

粉砕時間 3時間

さらに遠心分離処理(12000RPM, 20分間)をおこない、粗大粒子を除去して分散液とした。

(インクの作成)

上記分散液	45部
具体例(2)の染料	1.5部
グリセリン	5部
ジエチレングリコール	12.5部
エタノール	1.5部
イオン交換水	34.5部

上記成分のうち、分散液を除く成分を混合し、攪拌する。染料が完全に溶解した後、分散液を所定の分量添加し、1時間攪拌し、インクを得た。

実施例6

(顔料分散液の作成)

スチレン-マレイン酸-	
メタクリル酸メチル共重合体	2部
(酸価155, 平均分子量13000)	
モノエタノールアミン	1部

イオン交換水	72部
ジエチレングリコール	5部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させる。この際、溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないことがあるため、樹脂を溶解する際は高濃度溶液を予め作成しておき、希釈して所望の樹脂溶液を調整してもよい。この溶液にカーボンブラック(MCF-88、三菱化成製)15部、エタノール5部を加え、30分間ブレミキシングをおこなった後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機	サンドグラインダー (五十嵐機械製)
粉砕メディア	ジルコニウムビーズ 1mm径
粉砕メディアの充填率	50%(体積)
粉砕時間	5時間

さらに遠心分離処理(12000RPM, 20分間)をおこない、粗大粒子を除去して分散液とした。

比較例3

上記実施例1の組成においてエタノールを除外して分散処理を行い、黒色インクを得た。

上記記録液をそれぞれ用いて、熱エネルギーを付与してインクを吐出するオンデマンドタイプのマルチヘッドを有する記録装置(HP社製、デスクジェットプリンター)を用いて下記の検討を行った。

その結果を第1表に示す。

T₁ : 印字物の堅牢性

(耐光性)

上記インクを用いて作成した印字サンプルをキセノンフエードメーター(ブラックパネル63℃、湿度75%)に100時間曝露し、処理前後の色度の変化(色経:処理前後のCIE Lab表色法による色度の変化の色度座標上での距離)を測定する。

(耐水性)

印字サンプルを水道水に5分間浸し、処理前後の印字物の光学濃度の変化を測定する。

(インクの作成)

上記分散液	30部
具体例(3)の染料	1.5部
ジエチレングリコール	7.5部
エタノール	1.5部
ポリエチレングリコール (PEG300)	1.0部
イオン交換水	49.5部

上記成分のうち、分散液を除く成分を混合し、攪拌する。染料が完全に溶解した後、分散液を所定の分量添加し、1時間攪拌し、インクを得た。

比較例1

上記実施例1の組成において染料を除外し、さらにカーボンブラックの濃度を12部とし分散処理を行い、黒色インクを得た。

比較例2

上記実施例2の組成において染料をダイレクトブラック19に変更し、分散処理を行い、黒色インクを得た。

(耐マーキング性)

印字サンプルの上を市販のマーキングペン(蛍光ペン)を用いてなぞり、印字物の汚染度合を評価する。

○:印字面において尾引き等の汚れがまったくない。

×:印字面において尾引きがひどく、印字物の汚染がひどい。

T₂ : 印字物の光学濃度

印字物をマクベス濃度計(RD918)を用いて測定。

T₃ : プリント一時停止後の再プリント時の目詰まり

プリント一時停止後の再プリント時の目詰まりについては、プリントに所定のインクを充填して10分間連続し英数字を印字した後プリントを停止、キャップ等をしない状態で10分間放置した後、ふたたび英数字を印字して文字のかすれ、かけ等の不良箇所の有無により判定した。

(20°±5℃, 50±10%RHにて放置)

特開平2-276873 (10)

○：一文字目から不良箇所無し。

△：一文字目から一部が抜れまたは欠ける。

×：一文字目がまったく印字できない。

T₁：プリント長期停止後の再プリント時の目詰まり回復性

プリンタに所定のインクを充填して、10分間連続して英数文字を印字した後、プリントを停止し、キャップをしない状態で7日間放置した後、ノズル目詰まりの回復操作を行い、何回の操作で文字の抜け、かけなどのない正常な印字が可能か判定した（60℃、10±5%RH）。

○：1ないし5回の回復操作で正常な印字が可能

△：6ないし9回の回復操作で正常な印字が可能

×：11回以上の回復操作で正常な印字が可能

T₂：吐出安定性

5℃、40℃において連続吐出を行い、不吐出の発生する時間を測定した。

T₃：得られたインクを超高速冷却离心机（ベックマン製）で55000rpm、5時間遠心処理し、顔料分と顔料に吸着している樹脂分を沈降させた後、上

澄み液を一定量採取し、真空乾燥機にて（60℃、24時間）乾燥固化する。この樹脂渣の仕込インクに対する百分率を算出し残存樹脂量とする。

評価結果を下記の第1表に示した。表中の評価については、T₁の耐光性については、それぞれの色差の結果を、耐水性については、処理前後の印字物の濃度から計算した色素残存率を、T₂においては、印字物の反射率を記載した。



第 1 表

	T ₁			T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆
	耐光性	耐水性	耐マーカー性					
実施例1	1.3	100%	○	1.33	○	○	25時間以上 50時間以上	0.2
実施例2	1.4	100%	○	1.35	○	○	25時間以上 50時間以上	0.2
実施例3	1.2	100%	○	1.32	○	○	25時間以上 50時間以上	0.3
実施例4	1.3	100%	○	1.33	○	○	25時間以上 50時間以上	0.5
実施例5	1.4	100%	○	1.32	○	○	25時間以上 50時間以上	0.6
実施例6	1.2	100%	○	1.33	○	○	25時間以上 50時間以上	0.03
比較例1	0.3	100%	○	1.15	○	○	25時間以上 50時間以上	0.1
比較例2	0.5	100%	○	1.19	○	△	5時間以上 30時間以上	0.3
比較例3	1.3	99%	○	1.38	○	○	安定吐せず	0.3

（印字に使用した紙はゼロックス4024紙）
T₂：上段は5℃、下段は40℃

（効果）

本発明によれば、印字物の堅牢性に優れ、さらに印字濃度の高い印字物を提供できる記録液が提供でき、また、長時間吐出させても常に安定した吐出が得られ、プリンターの目詰まりを生じにくく、保存安定性にも優れた記録液を提供できる。

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 丸 島 徹 一

西 山 恵 三

